

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-321118

(43)公開日 平成11年(1999)11月24日

(51)Int.Cl.\*

B 4 1 M 5/30  
5/40

識別記号

F I

B 4 1 M 5/26

J  
E  
F

審査請求 未請求 請求項の数5 FD (全6頁)

(21)出願番号

特願平10-155167

(22)出願日

平成10年(1998)5月20日

(71)出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72)発明者 長本 正仲

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(72)発明者 唐澤 修一

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(72)発明者 市川 晃

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(74)代理人 弁理士 池浦 敏明 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 热転写記録媒体

(57)【要約】

【課題】 被転写体の表面が滑らかであってもそうでなくとも、スイラッヂ性にすぐれた転写画像が形成できる熱転写記録媒体を提供する。

【解決手段】 基材表面に熱転写インク層を設け、この熱転写インク層上に、固体可塑剤及び熱可塑性樹脂を含有し、かつ通常は非粘着性で熱を加えることにより粘着性が発現し冷却放置してもその粘着性が維持される特性を有する感熱性粘着剤層を設ける。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材表面に着色剤を含む熱転写インク層を設けてなる熱転写記録媒体において、該熱転写インク層の上に少なくとも固体可塑剤及び熱可塑性樹脂を含有し、かつ通常は非粘着性で熱を加えることにより粘着性が発現し冷却放置してもその粘着性が維持される特性を有する感熱性粘着剤層を設けたことを特徴とする熱転写記録媒体。

【請求項2】 前記熱転写インク層と基材との間に剥離層を設けたことを特徴とする請求項1記載の熱転写記録媒体。

【請求項3】 前記感熱性粘着剤層が粘着性付与剤を含有することを特徴とする請求項1又は2記載の熱転写記録媒体。

【請求項4】 前記感熱性粘着剤層の厚みが、0.1～5.0μmであることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の熱転写記録媒体。

【請求項5】 前記感熱性粘着剤層の固体可塑剤の比率が10～85%であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の熱転写記録媒体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、溶融転写型の熱転写記録媒体に関し、詳しくは、特にバーコードプリンタ一用として好適な熱転写記録媒体に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】熱転写記録媒体にサーマルヘッドをあてがい被転写紙に画像形成を行う熱転写記録媒体方式は、濃度が高く、コントラストのすぐれた記録ができることから各方面で広く採用されている。ところで近時は、熱転写記録媒体を用い、バーコードプリンタ等によって熱転写記録されたラベルをダンボール箱などに貼付し、これを光学的に読み取り自動管理を行う物流システムが採用されるようになってきている。このような用途に用いられる熱転写記録媒体には、ダンボール箱同士の擦れ合いなどによってもラベル上の熱転写画像の破壊などが生じないような耐摩擦性に優れた熱転写画像を形成できることが要求される。

【0003】このような熱転写記録媒体として、例えば(1)特開平5-64986号公報には、熱溶融性インク層と剥離層とを合わせた層の剪断強度が20°Cにおいて8～20gf/cmであり、また接着強度が1.0～2.0gf/cmである熱転写記録媒体が開示されている。この熱転写記録媒体を用いて、再生紙のような表面平滑性の小さい紙あるいは普通紙等に熱転写記録を行った場合には鮮明な転写像が形成できるが、例えばミラーコート紙などの表面平滑性の高い受像シートに熱転写記録を行った場合には、稀にではあるが転写不良が発生し転写画像品質が劣ることがある。

【0004】また(2)特公平5-50995号公報に

は、熱転写性インク層中に水素化テルペン系樹脂を加えることにより転写画像の耐摩擦性(耐スクラッチ性)を向上させた熱転写記録媒体が開示されているが、この熱転写記録媒体を用いて熱転写記録を行った場合にも、上記(1)と同様な傾向がみられる。また(3)特開昭63-78791号公報には、剥離層、着色層・接着層の3層からなり、接着層が軟化点90～180°Cのポリアミド樹脂を使用することにより耐摩擦性を向上させた熱転写記録媒体が開示されているが、この熱転写記録媒体を用いて熱転写記録を行った場合にも、上記(1)と同様な傾向がみられる。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明の課題はこのような問題点を解決し、表面平滑性が小さいものから大きな被転写体まで転写性が良好で、且つ転写画像の耐摩擦性(スクラッチ性)に優れた熱転写記録媒体を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、第一に、基材表面に着色剤を含む熱転写インク層を設けてなる熱転写記録媒体において、該熱転写インク層の上に少なくとも固体可塑剤及び熱可塑性樹脂を含有し、かつ通常は非粘着性で熱を加えることにより粘着性が発現し冷却放置してもその粘着性が維持される特性を有する感熱性粘着剤層を設けたことを特徴とする熱転写記録媒体が提供される。ここで「通常は非粘着性の層」とは、層形成後熱を加えない常温状態では粘着性がない層を意味する。

【0007】第二に、熱転写インク層と基材との間に剥離層を設けたことを特徴とする上記第一の熱転写記録媒体が提供される。第三に、感熱性粘着剤層が粘着性付与剤を含有することを特徴とする上記第一又は第二の熱転写記録媒体が提供される。第四に、感熱性粘着剤層の厚みが、0.1～5.0μmであることを特徴とする上記第一、第二又は第三の熱転写記録媒体が提供される。第五に、感熱性粘着剤層の固体可塑剤の比率が10～85%であることを特徴とする上記第一、第二、第三又は第四の熱転写記録媒体が提供される。

【0008】本発明によれば、サーマルヘッド等により基材の裏面から加えられた熱で熱転写記録媒体の表面の被転写体と接触している感熱性粘着剤層が溶融し粘着性が発現するため、プリンタ条件や被転写体の変化に影響を受けず均一な転写画像が得られる。また、被転写体の上に形成された画像に関して、被転写体表面に対する密着性及び適度の粘弾性が得られるために、摩擦やスクラッチに対する画像の強さが得られる。

## 【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明をさらに詳細に説明する。本発明の熱転写記録媒体は基材表面に熱転写インク層が設けられ、さらにその上に感熱性粘着剤層が設け

られている。感熱性粘着剤層は、加熱により粘着力・接着力を付与する熱可塑性樹脂と、加熱により溶融し粘着剤に粘着性を発現させる作用を有する固体可塑性とを主成分とし、更に必要に応じて粘着性を向上させる粘着性付与剤を含有する。本発明で使用する感熱性粘着剤はとくに限定されないが、基本的なものを例示する。

【0010】ここでの熱可塑性樹脂としては、ポリ酢酸ビニル、ポリメタクリル酸ブチル、酸化ビニル/塩化ビニリデン共重合体、合成ゴム、酢酸ビニル/アクリル酸2-エチルヘキシル共重合体、酢酸ビニル/エチレン共重合体、ビニルビロリドン/スチレン共重合体、スチレン/ブタジエン共重合体、ビニルビロリドン/アクリル酸エチル共重合体などの高分子樹脂などがあげられる。

【0011】固体可塑剤としては、フタル酸ジフェニル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジシクロヘキシル、スチレン/ブタジエン共重合体  
フタル酸ジシクロヘキシル  
ベンタエリストールテトラベンゾエート

【0014】感熱性粘着剤層の厚みは0.1~5μm、好ましくは0.3~3.0μmである。0.1μm以下になると感熱性粘着剤層を積層したことの効果が失なわれ、逆に、5μm以上になると熱転写記録媒体の熱感度が著しく低下する。また、感熱性粘着剤層中の固体可塑剤の比率は、10~85%、好ましくは20~70%である。10%以下となると転写性が低下し、逆に、85%以上となると耐摩擦性が低下する。

【0015】本発明の熱転写記録媒体における熱転写インク層としては、従来公知のインク層がそのまま用いられ、特に制限されるものではない。即ち、本発明で用いる熱転写インク層は、着色剤、ワックス類、樹脂類及び滑剤、界面活性剤等の添加剤などから構成される。熱転写インク層は公知の方法により形成することができる。

【0016】着色剤としては、例えば、カーボンブラック、ベンガラ、レーキッドC、ファーストスカイブルー、ベンジンイエロー、フタロシアニングリーン、フタロシアニンブルー、直接染料、油性染料、塩基性染料等の顔料、染料等が使用される。

【0017】ワックス類としては、例えば、カルナウバワックス、オリキュリーワックス、キャンデリラワックス、ジャパンワックス、ケーンワックス、モンタンワックス、オゾケライト、マイクロクリスチリンワックス、セレンシングワックス、パラフィンワックスなどの天然ワックスや、フィッシャー・トロップショウワックス、低分子量ポリエチレン、酸化ワックス、水素化ワックスなどの合成ワックスが挙げられる。

【0018】また、樹脂類としては、例えば、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、ポセメタクリル酸、ポリメタクリル酸エステル、ポリアクリルアミド、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリビニルビロ

フタル酸ジヒドロアビエチル、イソフタル酸ジメチル、安息香酸スクローズ、二安息香酸エチレングリコール、三安息香酸トリメチロールエタン、三安息香酸グリセリド、四安息香酸ベンタエリトリット、八酢酸スクロース、クエン酸トリシクロヘキシル、N-シクロヘキシル-p-トルエンスルホンアミドなど常温で固体のものがあげられる。

【0012】粘着性付与剤としては、ロジン誘導体(ロジン、重合ロジン、水添ロジンまたはそれらのグリセリン、ベンタエリスリトール等のエステル、樹脂酸ダイマー等)テルペン樹脂系、石油樹脂系、フェノール樹脂系、キシレン樹脂系等の粘着性付与剤を含有するものがあげられる。.

【0013】このような感熱性粘着剤の組成の一処方例を示せば次のとおりである。

30~70重量部

2~15重量部

20~60重量部

リドン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンなどのビニル系樹脂、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、エチルヒドロキシセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、メチルセルロース、酢酸セルロースなどのセルロース系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアセタール樹脂、エポキシ樹脂、テルペン樹脂、ロジン樹脂、フッ素樹脂、シリコーン樹脂などが挙げられる。

【0019】添加剤としては、脂肪酸、脂肪酸の金属塩、脂肪酸エステル、脂肪酸アミド、無機塩、非イオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、両性界面活性剤などが使用でき、特に制限されるものではない。

【0020】本発明の熱転写記録媒体における基材としては、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリフェニルエーテル、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリエチレンナフタレート、ポリフェニルスルフィド、ポリエーテルエーテルケトン、フッ素樹脂などのフィルムの他に、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ナイロンなどのフィルムが使用でき、これらのうちでも2軸配向性を有するフィルムが好ましい。また、基材の厚さは熱転写記録における感度の点から6μm以下が好ましい。

【0021】本発明の熱転写記録媒体は必要に応じて基材の裏面(サーマルヘッドが接する側の面)に保護層を設けても良い。この保護層は、サーマルヘッドによる熱印加時に支持体を高温から保護するための層であり、耐熱性の高い熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂のほか、紫外線硬化性樹脂や電子線硬化性樹脂も使用可能である。なお、保護層形成に好適な樹脂はフッ素樹脂、シリコン樹

脂、ポリイミド樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂等であり、これらの樹脂を薄膜状で使用すれば良い。また、保護層の設置で支持体の耐熱性を著しく向上させることができるために、該層の設置によって従来は不適とされていた材料を支持体にすることも可能になる。

【0022】基材と熱転写インク層との間に必要に応じて設けられる剥離層は、熱印字の際に支持体とインク層との剥離性を向上させるための層である。この剥離層はサーマルヘッドによる熱印加で溶融して低粘度液体となり、加熱部分と非加熱部分の界面近くで層が切れ易いよう構成されればよい。従って、剥離層の主成分としては、常温では硬く加熱時には溶融するワックス様物質あるいはその混合物が好ましく用いられる。このようなワックス様物質としては、蜜ロウ、カルナウバワックス、蠟ロウ、木ロウ、キャンドリラワックス、ライスワックス、モンタンワックス等の天然ワックス；パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、酸化ワックス、オゾケライトモセレシン、エステルワックス、ポリエチレンワックス等の合成ワックス；マルガリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、フロイン酸、ベヘニン酸等の高級飽和脂肪酸ステア

#### 実施例1

##### (剥離層用組成物)

|                                 |       |
|---------------------------------|-------|
| カルナバワックス                        | 17.5部 |
| エチレン／酢酸ビニル共重合体（酢酸ビニル含有量33%）     | 0.6部  |
| ブタジエンゴム                         | 1.4部  |
| アクリロニトリル／ブタジエン共重合体（ブタジエン含有量50%） | 0.5部  |
| トルエン／MEK（7/3）混合溶媒               | 80部   |

からなる混合物をダイノーミルでカルナバワックスの平均粒径が3.5~4.0  $\mu\text{m}$ になるように分散して剥離

##### (熱転写インク層用組成物)

|                   |      |
|-------------------|------|
| カーボンブラック          | 5部   |
| カルナウバワックス         | 4.2部 |
| エチレングリコール         | 2部   |
| モルホリン酸脂肪酸塩        | 1部   |
| トルエン／MEK（7/3）混合溶媒 | 50部  |

からなる混合物をダイノーミルで平均粒径が2.0~2.5  $\mu\text{m}$ になるように分散して熱転写インク層用組成

##### (感熱性粘着剤層用組成物)

|  |     |
|--|-----|
| MMA／ブタジエン共重合体<br>(武田薬品社製：2M-36、濃度47.5%)        | 16部 |
| スチレン／アクリル系共重合体<br>(昭和高分子社製：ポリゾール4T-2040、濃度40%) | 19部 |
| ロジンエステル（融点120°C、濃度40%）                         | 20部 |
| フタル酸ジフェニル                                      | 25部 |
| アミン系分散剤  | 2部  |
| 水  | 18部 |

からなる混合物をボールミルで平均粒径が2.5~3.

リルアルコール、ベヘニルアルコール等の高級アルコール；ソルビタンの脂肪酸エステル等の高級飽和エステル類；ステアリン酸アミド、オレイン酸アミド等の高級脂肪酸アミド類等が挙げられる。

【0023】また、ワックス様物質の他に、剥離層の柔軟性や支持体への接着性を付与し、25°Cでの剥離強度を改善するために、イソブレンゴム、ブタジエンゴム、エチレンプロピレンゴム、ブチルゴム、ニトリルゴム等の未加硫ゴム類を添加しても良いし、エチレン-酢酸ビニル共重合体やエチレン-エチルアクリレート共重合体等のポリオレフィン系樹脂、その他、ポリアミド系樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアクリル系樹脂、セルロース系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、石油系樹脂、フェノール系樹脂、ポリスチレン系樹脂等の樹脂を加えても良い。また、これらのものを、適宜組合せ使用しても良い。

#### 【0024】

【実施例】次に実施例により本発明を更に詳細に説明する。なお、各材料の使用量などはいずれも重量基準である。

#### 【0025】

層用組成液を得た。

#### 【0026】

液を得た。

#### 【0027】

0  $\mu\text{m}$ 以下になるように分散して感熱性粘着剤層用組成

液を得た。

【0028】厚さ4.5μmのPETフィルム上に上記の剥離層用組成物を塗布乾燥して厚さ1.5μmの剥離層を形成し、その剥離層上に上記インク層組成物を塗布乾燥して厚さ1.5μmの熱溶融インク層を形成し、さらにその上に、上記感熱性粘着剤層組成物を塗布乾燥して厚さ1.0μmの感熱性粘着剤層を形成して、熱転写記録媒体を得た。

|                         |       |
|-------------------------|-------|
| MMA／ブタジエン共重合体（実施例1と同じ）  | 26.5部 |
| スチレン／アクリル系共重合体（実施例1と同じ） | 31.5部 |
| フタル酸ジフェニル               | 25部   |
| アミン分散液                  | 2部    |
| 水                       | 15部   |

#### 【0031】実施例4

実施例1の感熱性粘着剤層組成物を以下に変更した以外

|                         |     |
|-------------------------|-----|
| MMA／ブタジエン共重合体（実施例1と同じ）  | 16部 |
| スチレン／アクリル系共重合体（実施例1と同じ） | 19部 |
| ロジンエステル（実施例1と同じ）        | 20部 |
| フタル酸ジフェニル               | 6部  |
| アミン系分散剤                 | 2部  |
| 水                       | 37部 |

#### 【0032】実施例5

実施例1の剥離層及び熱転写インク層の代りに以下のインク層用組成物を用いて、乾燥後の厚みが3μmの熱転

|                         |       |
|-------------------------|-------|
| （インク層用組成物）              |       |
| ポリエチレンワックス              |       |
| （分子量1000、融点113℃）        | 12.5部 |
| エチレン／酢酸ビニル共重合体（実施例1と同じ） | 1部    |
| カーボンブラック                | 1.5部  |
| トルエン                    | 85部   |

#### 【0033】比較例1

実施例1の感熱性粘着剤層を取除いた以外は実施例1と同様にして比較の熱転写記録媒体を得た。

#### 【0034】比較例2

実施例5の感熱性粘着剤層を取除いた以外は実施例5と同様にして比較の熱転写記録媒体を得た。

【0035】以上の様にして作成した熱転写記録媒体を受容紙と密着させて熱転写プリンター（（株）サトー

#### 【0029】実施例2

実施例1における感熱性粘着剤層の厚みを3.5μmとした以外は実施例1と同様にして熱転写記録媒体を得た。

#### 【0030】実施例3

実施例1の感熱性粘着剤層組成物を以下に変更した以外は実施例1と同様にして熱転写記録媒体を得た。

|                         |       |
|-------------------------|-------|
| MMA／ブタジエン共重合体（実施例1と同じ）  | 26.5部 |
| スチレン／アクリル系共重合体（実施例1と同じ） | 31.5部 |
| フタル酸ジフェニル               | 25部   |
| アミン分散液                  | 2部    |
| 水                       | 15部   |

は実施例1と同様にして熱転写記録媒体を得た。

写インク層を形成した以外は実施例1と同様にして熱転写記録媒体を得た。

製、M-4800）を用いて印字した。その印字したバーコード画像の縦バー・横バーの精細性を目視でランク評価し、転写性の評価とした。また、この印字サンプルをペンスキャナーで50回擦った時の画像の劣化を目視でランク評価し、耐摩擦性とした。その結果を表1に示す。

#### 【0036】

【表1】

|             |   | 転写性           |                        |                           | 耐摩擦性          |                        |                           |
|-------------|---|---------------|------------------------|---------------------------|---------------|------------------------|---------------------------|
|             |   | 上質紙<br>(300秒) | ミラー<br>コート紙<br>(2500秒) | 白P E T<br>フィルム<br>(1400秒) | 上質紙<br>(300秒) | ミラー<br>コート紙<br>(2500秒) | 白P E T<br>フィルム<br>(1400秒) |
| 実<br>施<br>例 | 1 | ◎             | ◎                      | ◎                         | ◎             | ◎                      | ○                         |
|             | 2 | ○             | ○                      | ○                         | ○             | ○                      | ○                         |
|             | 3 | ○             | ◎                      | ○                         | ○             | ○                      | ○                         |
|             | 4 | ○             | ○                      | ○                         | ○             | ○                      | ○                         |
|             | 5 | ○             | ○                      | ◎                         | ○             | ○                      | ○                         |
| 比<br>較<br>例 | 1 | ○             | ○                      | ○                         | ○             | △                      | △                         |
|             | 2 | ×             | △                      | ○                         | ○             | △                      | ×                         |

(注) 秒は王研式平滑度、◎は極めて良好、○は良好、△はやや不良、×は不良を示す。

【0037】

【発明の効果】請求項1の発明によれば、熱転写インク層上に固体可塑剤及び熱可塑性樹脂を含有し、かつ通常は非粘着性で熱を加えることにより粘着性が発現し冷却装置してもその粘着性が維持される感熱性粘着剤層を設

けたことにより、転写画像は被転写体に強固に接着し、擦れ合いによても容易にはとれない。請求項2～5の発明によれば、転写画像により強固被転写体に形成される。

フロントページの続き

(72)発明者 山田 博  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内